

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157320

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

MFG

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平7-316894

(22) 出願日

平成7年(1995)12月5日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高 橋 守

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 筒 井 俊 之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 扇 澤 雅 明

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 遷移金属化合物と、(B) 有機アルミニウムオキシ化合物と、(C) 非イオン性界面活性剤と、(D) 微粒子担体とからなるオレフィン重合用固体触媒。(A) 遷移金属化合物と、(B) 有機アルミニウムオキシ化合物と、(C) 非イオン性界面活性剤と、(D) 微粒子担体と、(E) 予備重合により生成するオレフィン重合体とからなるオレフィン重合用予備重合触媒。

【効果】 流動性に優れ、かつ重合時にヒートスポットの発生を防止して長期的に安定してオレフィンを重合することができる。

(A) 遷移金属成分

シタロペンタジエニル骨格を有する  
第IVB族の遷移金属化合物

(H) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

( 有機アルミニウム化合物 )

(C) 第3成分

微 粒 子 状 担 体

非イオン性界面活性剤

担持

オレフィン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体とからなることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒。

【請求項2】前記(C)非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物である請求項1に記載のオレフィン重合用固体触媒。

【請求項3】(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体と、(E)予備重合により生成するオレフィン重合体とからなることを特徴とするオレフィン重合用予備重合触媒。

【請求項4】前記(C)非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物である請求項3に記載のオレフィン重合用予備重合触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒に関し、さらに詳しくは、流動性に優れ、かつ長期的に安定して重合することができるオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体は、たとえば、ジルコニウムなどのIVB族金属のメタロセン化合物を含む固体触媒と有機アルミニウム成分とからなるメタロセン系固体触媒の存在下にオレフィンを(共)重合させることによって製造されている。

【0003】ところで流動床反応器を用いて前記のようなメタロセン系固体触媒の存在下にオレフィンを気相重合すると、流動床内でポリマー塊、シート状物などが発生したり、ポリマー粒子の流動性が低下して、流動床内の混合状態が不均一となり、長期的に安定して連続運転することができなくなることがあった。

【0004】また、前記のようなメタロセン系固体触媒の存在下にスラリー重合すると、重合器内でポリマー塊、シート状物などが発生したり、攪拌羽根にポリマーが付着して長期的に安定して連続運転することができなくなることがあった。

【0005】さらに、前記のような固体触媒は、流動性が低い場合が多く、重合器への供給が困難となることがあった。このような問題は、固体触媒に界面活性剤を担持させると、ある程度改善されるが、重合活性が低下するという問題がある。

【0006】本発明者らは、このような従来技術に鑑み

て検討した結果、特定の界面活性剤が担持された固体触媒は、上記のような問題を低減させ、しかも重合活性が低下しないことを見出して本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、流動性に優れ、かつ重合時にヒートスポットが発生し難いようなオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒を提供することを目的としている。

## 【0008】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体とからなることを特徴としている。

【0009】本発明に係るオレフィン重合用予備重合触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体と、(E)予備重合により生成するオレフィン重合体とからなることを特徴としている。

【0010】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒では、前記(C)非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物であることが好ましい。

【0011】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒は、流動性に優れ、重合時のヒートスポットが発生し難く、シーティングやポリマー塊の発生を防止することができ長期的に安定してオレフィンを重合することができる。さらに、非イオン性界面活性剤を含有しないこと以外は同様の組成を有する固体触媒または予備重合触媒と同等の重合活性を有している。

## 【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒について具体的に説明する。

【0013】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0014】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体とから形成されている。

【0015】本発明に係るオレフィン重合用予備重合触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB

族の遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体と、(E)予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。

【0016】以下、まず本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する第IVB族遷移金属化合物としては、下記一般式(I)で表される化合物を例示することができる。

【0017】 $ML_x \cdots$  (I)

式中、MはIVB族の遷移金属原子から選ばれる1種の遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

【0018】xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。Lは、遷移金属に配位する配位子または基を示し、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 $SO_3R$  (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有してもよい炭素原子数が1~8の炭化水素基)、ハロゲン原子、および水素原子からなる群より選ばれる1種の基または原子である。

【0019】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、アルキル置換インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドリンデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0020】上記一般式(I)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0021】(A) 遷移金属化合物としては、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個有する化合物が好ましく用いられ、Mがジルコニウムでありシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個有する化合物がより好ましく用いられる。

【0022】(B) 有機アルミニウムオキシ化合物

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物として具体的には、従来公知のアルミノキサンおよび特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。

【0023】(C) 非イオン性界面活性剤

(C) 非イオン性界面活性剤としては、 $-(CH_2CH$

$_2O)_nH$ または $-(CH_2CH(CH_3)O)_nH$  (但し、nは2~30)を有するエーテル化合物が挙げられ、具体的には、下記のような化合物などを例示できる。

【0024】一般式  $C_mH_{2m+1}O(CH_2CH_2O)_nH$  で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル、一般式  $C_mH_{2m+1}O\{CH_2CH(CH_3)O\}_nH$  で表されるポリオキシプロピレンアルキルエーテル、一般式  $C_mH_{2m+1}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$  で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、一般式  $C_mH_{2m+1}C_6H_4O\{CH_2CH(CH_3)O\}_nH$  で表されるポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、一般式  $(C_mH_{2m+1})_2CHO(CH_2CH_2O)_nH$  で表されるポリオキシエチレンsec-アルキルエーテル、一般式  $(C_mH_{2m+1})_2CHO\{CH_2CH(CH_3)O\}_nH$  で表されるポリオキシプロピレンsec-アルキルエーテル、一般式  $(C_mH_{2m+1})_3CO(CH_2CH_2O)_nH$  で表されるポリオキシエチレン tert-アルキルエーテル、一般式  $(C_mH_{2m+1})_3CO\{CH_2CH(CH_3)O\}_nH$  で表されるポリオキシプロピレン tert-アルキルエーテル。

【0025】上記一般式中( $C_mH_{2m+1}$ )で示されるアルキル基の炭素原子数を示すmは、1~30、好ましくは6~20、より好ましくは8~18の範囲であることが望ましい。また、 $(CH_2CH_2O)$ で表されるオキシエチレン単位の繰返し単位数を示すn、および $\{CH_2CH(CH_3)O\}$ で表されるオキシプロピレン単位の繰返し単位数を示すnは、2~30、好ましくは3~20、より好ましくは4~10の範囲であることが望ましい。

【0026】このような上記一般式で表されるエーテル化合物のうち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンsec-ラウリルエーテルなどが好ましく、特にこれらの化合物のうちオキシエチレン単位の繰返し単位数が4~10である化合物が好ましい。

【0027】(D) 微粒子状担体

(D) 微粒子状担体として具体的には、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$  など、もしくはこれらを含む混合物、たとえば $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$ などの無機担体、またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を挙げることができる。

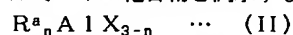
【0028】このような(D)微粒子状担体は、平均粒

径が、1~300 $\mu$ m、好ましくは10~200 $\mu$ mの範囲にあることが望ましい。

(F) 有機アルミニウム化合物

本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒は、前記(A)遷移金属化合物、(B)有機アルミニウムオキシ化合物、(C)微粒子状担体、(D)非イオン性界面活性剤を必須成分として含有しているが、必要に応じて(F)有機アルミニウム化合物を含有していてもよい。

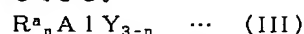
【0029】このような(F)有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式(II)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 $R^a$ は炭素数1~12の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子または水素原子を示し、nは1~3である。)

このような(F)有機アルミニウム化合物としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどが挙げられる。

【0030】また(F)有機アルミニウム化合物として、下記一般式(III)で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 $R^a$ は上記式(II)と同様であり、Yは-OR<sup>b</sup>基、-OSiR<sup>c</sup><sub>3</sub>基、-OAlR<sup>d</sup><sub>2</sub>基、-NR<sup>e</sup><sub>2</sub>基、-SiR<sup>f</sup><sub>3</sub>基または-N(R<sup>g</sup>)AlR<sup>h</sup><sub>2</sub>基を示し、nは1~2であり、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>およびR<sup>h</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを示し、R<sup>e</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを示し、R<sup>f</sup>およびR<sup>g</sup>はメチル基、エチル基などを示す。)

オレフィン重合用固体触媒

本発明に係るオレフィン重合用固体触媒は、前記(A)遷移金属化合物と、前記(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、前記(C)非イオン性界面活性剤と、前記(D)微粒子状担体とから形成されている。図1に、オレフィン重合用固体触媒の調製工程を示す。

【0031】このようなオレフィン重合用固体触媒は、(A)遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(C)非イオン性界面活性剤と、(D)微粒子状担体とを混合接触させることにより調製することができる。

【0032】各成分の接触順序は任意に選ばれるが、好ましくは、(A)遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(D)微粒子状担体とを不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて固体触媒成分を調製し、次いで、該固体触媒成分と(C)非イオン性界面活性剤とを混合接触させることが

選ばれる。なお、固体触媒成分を調製する際には、さらに(F)有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0033】固体触媒成分の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0034】固体触媒成分を調製するに際して、(A)遷移金属化合物(遷移金属原子換算)は、(D)微粒子状担体1g当り、通常0.001~1.0ミリモル、好ましくは0.005~0.5ミリモルの量で用いられ、(B)有機アルミニウムオキシ化合物は、通常0.1~100ミリモル、好ましくは0.5~20ミリモルの量で用いられる。(F)有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(D)微粒子状担体1g当り、通常0.001~1000ミリモル、好ましくは2~500ミリモルの量で用いられる。

【0035】上記各成分を混合接触させる際の温度は、通常-50~150℃、好ましくは-20~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。

【0036】固体触媒成分と(C)非イオン性界面活性剤とを混合接触するに際して、(C)非イオン性界面活性剤は、固体触媒成分100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部、より好ましくは0.4~5重量部の量で用いられる。

【0037】固体触媒成分と(C)非イオン性界面活性剤との混合接触は、不活性化炭化水素溶媒中で行うことができ、不活性化炭化水素溶媒としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0038】不活性化炭化水素溶媒中で固体触媒成分と(C)非イオン性界面活性剤とを混合接触させた場合、オレフィン重合用固体触媒は、炭化水素溶媒の懸濁液として得られるが、この場合、溶媒を除去し、得られたオレフィン重合用固体触媒を乾燥した後、重合に用いることが好ましい。乾燥は、不活性ガス雰囲気中、好ましくは窒素気流下、0~60℃、好ましくは20~40℃の温度で、1~50時間、好ましくは1~20時間行うことが望ましい。

【0039】このようにして得られるオレフィン重合用固体触媒は、(D)微粒子状担体1g当たり、(A)遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約 $5 \times 10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-5}$ ~ $3 \times 10^{-4}$ モルの量で担持され、(B)有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約 $10^{-3}$ ~ $10^{-1}$ モル、好ましくは $2 \times$

$10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの量で担持され、(C)非イオン性界面活性剤が $10^{-6} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルの量で担持されていることが望ましい。

【0040】本発明のオレフィン重合用固体触媒は、流動性に優れているので取扱いが容易であり、重合器への供給などが容易である。また、重合時にヒートスポットが発生し難く、シーティングやポリマー塊の発生を防止することができ、長期的に安定してオレフィンを重合することができる。さらに、非イオン性界面活性剤を含有しないこと以外は同様の組成を有する固体触媒と同等の重合活性を有している。

【0041】オレフィン重合用予備重合触媒

オレフィン重合用予備重合触媒は、前記(A)遷移金属化合物と、前記(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、前記(C)非イオン性界面活性剤と、前記(D)微粒子状担体と、(E)予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。図2に、オレフィン重合用予備重合触媒の調製工程を示す。

【0042】このようなオレフィン重合用予備重合触媒を調製する方法としては、例えば(1) (A)遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(D)微粒子状担体とを不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体触媒成分に、(C)非イオン性界面活性剤の存在下、少量のオレフィンを予備重合する方法、(2) (A)遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物と、(D)微粒子状担体とを不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体触媒成分に、少量のオレフィンを予備重合することにより予備重合触媒成分を調製し、該予備重合触媒成分と(C)非イオン性界面活性剤とを混合接触させる方法などがある。

【0043】なお、固体触媒成分調製時および／または予備重合時に(F)有機アルミニウム化合物を用いることができる。オレフィン重合用予備重合触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒としては、前記固体触媒成分を調製する際に用いられる不活性化炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。

【0044】オレフィン重合用予備重合触媒を調製するに際して、(A)遷移金属化合物(遷移金属原子換算)は、(D)微粒子状担体1g当り、通常 $0.001 \sim 1.0$ ミリモル、好ましくは $0.005 \sim 0.5$ ミリモルの量で用いられ、(B)有機アルミニウムオキシ化合物は、通常 $0.1 \sim 100$ ミリモル、好ましくは $0.5 \sim 20$ ミリモルの量で用いられる。(F)有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(D)微粒子状担体1g当り、通常 $0.001 \sim 1000$ ミリモル、好ましくは $0.01 \sim 500$ ミリモルの量で用いられる。

【0045】(C)非イオン性界面活性剤は、前記

(1)の方法では固体触媒成分100重量部に対して、

$0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.3 \sim 10$ 重量部、より好ましくは $0.4 \sim 5$ 重量部の量で用いられ、前記(2)の方法では予備重合触媒成分100重量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量部、好ましくは $0.03 \sim 5$ 重量部、より好ましくは $0.4 \sim 3$ 重量部の量で用いられる。

【0046】オレフィン重合用予備重合触媒は炭化水素溶媒の懸濁液として得られるが、本発明では、溶媒を除去し、得られたオレフィン重合用予備重合触媒を乾燥した後、重合に用いることが好ましい。乾燥は、不活性ガス雰囲気中、好ましくは窒素気流下、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で、 $1 \sim 50$ 時間、好ましくは $1 \sim 20$ 時間行うことが望ましい。

【0047】上記のようにして得られたオレフィン重合用予備重合触媒は、(D)微粒子状担体1g当たり、

(A)遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約 $5 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルの量で担持され、(B)有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの量で担持され、

(C)非イオン性界面活性剤が $10^{-6} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルの量で担持され、予備重合により生成するオレフィン重合体(E)を、約 $0.1 \sim 500$ g、好ましくは $0.3 \sim 300$ g、特に好ましくは $1 \sim 100$ gの量で担持されていることが望ましい。

【0048】本発明のオレフィン重合用予備重合触媒は、流動性に優れているので取扱いが容易であり、重合器への供給などが容易である。また、重合時にヒートスポットが発生し難く、シーティングやポリマー塊の発生を防止することができ、長期的に安定してオレフィンを重合することができる。さらに、非イオン性界面活性剤を含有しないこと以外は同様の組成を有する予備重合触媒と同等の重合活性を有している。

【0049】重合

本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒を用いたオレフィンの重合は、スラリー重合または気相重合により行われる。重合の際には、さらに(D)微粒子状担体に担持されていない

(C)有機アルミニウムオキシ化合物および／または(F)有機アルミニウム化合物を用いることができる。

【0050】オレフィンの重合温度は、スラリー重合を実施する際には、通常 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。気相重合を実施する際には、重合温度は通常 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、重合圧力は、通常、常圧 $\sim 100$ kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧 $\sim 50$ kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

【0051】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素数が2~20の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が3~20の環状オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0052】固体触媒成分および予備重合触媒成分に非イオン性界面活性剤を担持することにより固体触媒表面および予備重合触媒表面の重合活性はある程度抑制されるが、触媒表面の活性が抑制されると触媒内部の活性点へのモノマーの進入が容易になり、触媒内部の活性点における重合量が向上するため触媒全体の重合活性（ $\text{g-ポリマー}/\text{mmol-遷移金属原子}\cdot\text{hr}$ ）が低下することがない。

【0053】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒およびオレフィン重合用予備重合触媒は、流動性に優れ、かつ重合時にヒートスポットの発生を防止することができ、しかも非イオン性界面活性剤を含まない触媒と同等の重合活性を有している。

【0054】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】

【実施例1】

固体触媒の調製

250℃で10時間乾燥したシリカ10kgを、154リットルのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。その後、この懸濁液に、メチルアミノキサン（トルエン溶液（ $A1=1.52\text{mol}/\text{リットル}$ ）50.5リットルを1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~5℃の範囲に保った。引続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン100リットルで再懸濁し、全量を160リットルとした。

【0056】このようにして得られた懸濁液に、ビス（1,3-*n*-ブチルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（ $Zr=25.7\text{ミリモル}/\text{リットル}$ ）22.0リットルを80℃で30分間か

けて滴下し、さらに80℃で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、固体触媒成分1g当たり3.2mgのジルコニウムを含有する固体触媒成分を得た。

【0057】得られた固体触媒成分1600g（400g/リットル-ヘキサン）にエマルゲン108<sup>TM</sup>（花王製、ポリエチレンオキサイドラウリルエーテル）を14g添加し、窒素気流下、室温で48時間乾燥した。

【0058】重合

連続式流動床気相重合装置を用い、全圧20kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度70℃、ガス線速0.7m/sec.で、エチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。

【0059】上記で調製した固体触媒成分を1.7g/hrおよびトリイソブチルアルミニウムを5ミリモル/hrの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した（ガス組成；1-ヘキセン/エチレン=0.025、水素/エチレン=4.6 $\times 10^{-4}$ 、エチレン濃度=70%）。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体の収量は、6.4kg/hrであり、密度が0.920g/cm<sup>3</sup>である、MFRが4.1g/10分であり、嵩比重が0.42g/cm<sup>3</sup>であり、ポリマーの平均粒径が920 $\mu\text{m}$ であり、100 $\mu\text{m}$ 以下の微粉ポリマー量が0.0重量%であった。

【0060】1日間の連続運転の後、重合装置の内壁および分散板を点検したところ、付着ポリマーは認められなかった。

【0061】

【実施例2】

予備重合触媒の調製

十分に窒素置換した350リットルの反応器に、実施例1で調製した固体触媒成分7.0kgとヘキサンを装入し、全容積を285リットルにした。系内を10℃まで冷却した後、エチレンを8Nm<sup>3</sup>/hrの流量で5分間ヘキサン中に吹き込んだ。この間、系内の温度は、10~15℃に保持した。その後、エチレンの供給を停止し、トリイソブチルアルミニウムを2.4molおよび1-ヘキサンを1.2kg装入した。系内を密閉系にした後、8Nm<sup>3</sup>/hrの流量でエチレンの供給を再度開始した。15分後、エチレンの流量を2Nm<sup>3</sup>/hrに下げ、系内の圧力を0.8kg/cm<sup>2</sup>-Gにした。この間に、系内の温度は35℃まで上昇した。その後、系内の温度を32~35℃に調節しながら、エチレンを4Nm<sup>3</sup>/hrの流量で3.5時間供給した。この間、系内の圧力は0.7~0.8kg/cm<sup>2</sup>-Gに保持されていた。次いで、系内を窒素により置換を行った後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄した。このようにして固体触媒成分1g当たり3gのポリマーが予備重合された予備重合触媒（a）を得た。この予備重合したポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は2.1dl/gであり、1-ヘキセ

ンの含量は4.8重量%であった。

【0062】得られた予備重合触媒(a)2000g(500g/リットルヘキサン)にエマルゲン108™(花王製)を20g添加し、窒素気流下、室温で48時間乾燥して、予備重合触媒(b)を得た。

【0063】重合  
連続式流動床気相重合装置を用い、全圧20kg/cm<sup>2</sup>-G、重合温度90℃、ガス線速0.7m/sec.で、エチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。

【0064】上記で調製した予備重合触媒(b)を8.4g/hrおよびトリイソブチルアルミニウムを5ミリモル/hrの割合で連続的に供給しながら重合を開始した。重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素、窒素を連続的に供給した(ガス組成;1-ヘキセン/エチレン=0.024、水素/エチレン=4.5×10<sup>-4</sup>、エチレン濃度=71%)。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体の収量は、6.1kg/hrであり、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>である、MFRが3.6g/10分であり、嵩比重が0.39g/cm<sup>3</sup>であり、ポリマーの平均粒径が750μmであり、100μm以下の微粉ポリマー量が0.0重量%であった。

【0065】2日間の連続運転の後、重合装置の内壁および分散板を点検したところ、付着ポリマーは認められなかった。

【0066】

【比較例1】

重合

実施例2において予備重合触媒(b)に代えて、実施例2で調製した予備重合触媒(a)を用いた以外は実施例2と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を開始

したが、規定重合量に到達する前に重合壁面にシート状のポリマーが生成し、連続重合不能となった。

【0067】

【実施例3】

予備重合触媒の調製

実施例2で得られた予備重合触媒(a)2000g(500g/リットルヘキサン)にエマルゲン108™(花王製)を100g添加し、窒素気流下、室温で48時間乾燥して、予備重合触媒(c)を得た。

【0068】重合

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、系内をエチレンで置換した。その後、1-ヘキセン40ml、トリイソブチルアルミニウム0.75ミリモルおよび上記で調製した予備重合触媒(c)0.6gを装入し、系内の温度を70℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8kg/cm<sup>2</sup>-G、80℃の重合条件で1.5時間重合を行った。濾過によりポリマーを回収し、減圧下、80℃で一晩乾燥することにより、メルトフローレートが0.13g/10分であり、密度が0.926g/cm<sup>3</sup>であり、嵩比重が0.41g/cm<sup>3</sup>であり、平均粒径が650μmであるエチレン・1-ヘキセン共重合体320gを得た。

【0069】この際、重合器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は全く認められなかった。

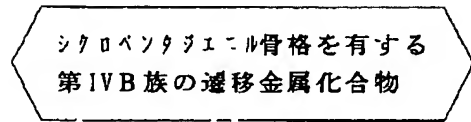
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用固体触媒の調製工程を示す説明図である。

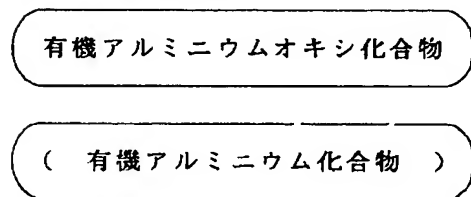
【図2】本発明に係るオレフィン重合用予備重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

## (A) 遷移金属成分



## (B) 有機金属成分



担持

オレフィン

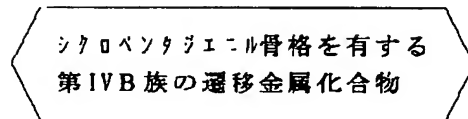
## (C) 第3成分

微粒子状担体

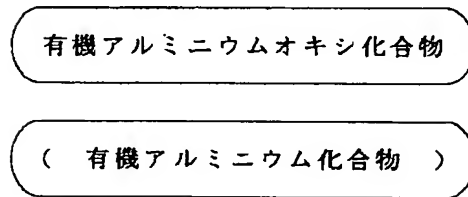
非イオン性界面活性剤

【図2】

## (A) 遷移金属成分



## (B) 有機金属成分



予備重合

オレフィン

## (C) 第3成分

微粒子状担体

非イオン性界面活性剤



フロントページの続き

(72)発明者 ▲吉▼次 健  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号  
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 西 河 博 史  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号  
三井石油化学工業株式会社内